

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-096087

(43)Date of publication of application : 14.04.1998

(51)Int.Cl. C23C 30/00
C22C 21/12
C23C 4/08
F02F 1/00

(21)Application number : 08-271826

(71)Applicant : SUZUKI MOTOR CORP

(22)Date of filing : 20.09.1996

(72)Inventor : TODA HIROYUKI
YAMAMOTO SHINJI
SUZUKI HARUNOBU
NISHIHARA TATSUO

(54) SURFACE-MODIFIED ALUMINUM MEMBER AND CYLINDER FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the strength, hardness and wear resistance of Al members by prescribing the components in a coating layer to be formed on the Al members.

SOLUTION: The content of Al as the essential components in a coating layer is preferably regulated to 70 to 90 atomic %. In the case where the content is less than 60 atomic %, its thermal expansion coefficient or the like are made drastically different from those of Al, it is not preferable. The content of Cu in the coating layer is regulated to 1 to 40 atomic %. The reason that Cu is selected as a solute element is that it has a particularly large solid solution limit. Thus, in the case the coating material has been produced in the shape of powder and the coating layer is formed on the surface of an Al base metal by a surface melting alloying method or the like, rapid cooling from liq. phases by the surface melting alloying method produces an ideal supersaturated solid solution having the larger expansion of the solid solution limit and the uniform distribution of the structural components, by which high strength, high hardness and wear resistance remarkably excellent than those of the Al alloy by a casting method or the like can be obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 25.10.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-96087

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月14日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 2 3 C 30/00

C 2 3 C 30/00

A

C 2 2 C 21/12

C 2 2 C 21/12

C 2 3 C 4/08

C 2 3 C 4/08

F 0 2 F 1/00

F 0 2 F 1/00

G

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平8-271826

(22) 出願日

平成8年(1996) 9月20日

(71) 出願人 000002082

スズキ株式会社

静岡県浜松市高塚町300番地

(72) 発明者 戸田 裕之

静岡県浜松市高塚町300番地 スズキ株式
会社内

(72) 発明者 山本 真二

静岡県浜松市高塚町300番地 スズキ株式
会社内

(72) 発明者 鈴木 晴信

静岡県浜松市高塚町300番地 スズキ株式
会社内

(74) 代理人 弁理士 奥山 尚男 (外4名)

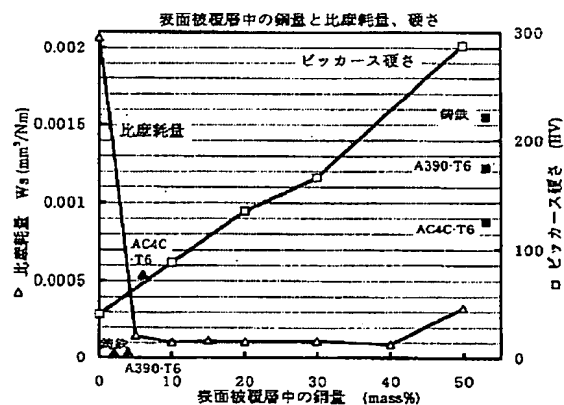
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面改質アルミニウム部材及びそれを用いた内燃機関用シリンダー

(57) 【要約】

【課題】 高強度、高硬度で、耐摩耗性に優れた改質層被覆アルミニウム部材を提供する。

【解決手段】 アルミニウムを主成分とし、1~40原子%の銅とその他の合金成分を含む被覆層を、アルミニウムまたはアルミニウム合金上に形成した。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウムを主成分とし、1～40原子%の銅とその他の合金成分を含む被覆層を、アルミニウムまたはアルミニウム合金上に形成してなる表面改質アルミニウム部材。

【請求項2】 シリンダーブロックのボア内面が、請求項1の被覆層からなる内燃機関用シリンダー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高い硬度を有し、耐摩耗性、耐焼付性、耐スカuffing性等に優れた表面改質層（被覆層）で被覆したアルミニウムまたはアルミニウム合金製の鋳物または展伸材（以下、「表面改質アルミニウム部材」ともいう。）に関する。本発明のアルミニウム部材は、例えば、その被覆層が、内燃機関のシリンダーブロックのボア内面、タベットの外周部、シリンダーヘッドの弁間部やバルブシートの表面、ピストンの表面となるように適用することができる。

【0002】

【従来の技術】アルミニウム系製品の表面厚膜硬化技術としては、「表面溶融合金化法によるアルミニウム合金の厚膜表面硬化技術」（「ジョイテック」、Vol. 8、1992年12月号、p20～27、発行元：テック出版株式会社）に記載されているように、（1）プラズマ法、線燻法、アーク法等の溶射法、（2）肉盛り法、（3）表面焼入法、（4）窒化法、（5）拡散浸透めっき法等が提案されている。

【0003】シリンダーボアやタベット（バルブリフター）等のアルミニウム合金製で摺動を行う部品の被覆方法として、Fe系合金やMo、W、C、セラミックス等を溶射する方法が挙げられる。例えば、特公昭57-34346号公報には、アルミシリンダーライナーに、中間層としてAl-Si合金を溶射した後、Fe系合金を溶射する技術が記載されている。他にも、特開平5-264352号公報では、アルミシリンダー内面に、高炭素フェロクロムやサーメットセラミックスの溶射方法が示されている。特公昭54-36904号公報には、20～40%のSiを含むAl合金をプラズマ溶射することによって作製されるアルミシリンダーが記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】アルミニウムまたはアルミニウム合金の表面の改質においては、耐剥離性等のような、表面被覆層と基材の密着性が問題となる。この密着性は、施工後の剥離強度等の特性と、経年または使用による劣化の二つの要因と関連する。上記公報等に記載されているような異種金属または耐火物等を被覆することによる表面改質は、アルミニウムと表面層の熱膨張率や弾性率等の相違によって、次のような欠点を有する。すなわち、使用中の熱サイクルや負荷によって界面

に微小な亀裂が発生するなどして界面の劣化が生じ、その結果、剥離強度の低下や不均一等を招く。また、被覆層の物質は、大抵の場合にはアルミニウム合金よりも熱伝導率が低く、局部的な温度の上昇やそれに起因する破損等を招き易い。

【0005】また、内燃機関等で高硬度を必要とする部材や部位では、多くの場合、ビッカース硬さで200～300HV程度の中程度の硬さ、すなわち、JIS A C8AやAC9A等の実用アルミニウム合金の硬さを少し上回る程度の硬さで十分であり、必ずしもセラミックスや金属間化合物、高融点金属等の有するような高硬度や高い耐熱性を必要としない場合が多い。逆に、異種金属や硬質物質を用いて硬度を高める方法では、研削性や旋削性の悪化や、摺動時の相手材への攻撃性（摩耗性等）の増加等の好ましくない効果がもたらされる。

【0006】さらに、上述のAl-Si系合金を溶射する方法では、表面硬さが76～146HVと、通常のアルミニウム合金鋳物の域を脱しておらず（「アルミニウム合金の表面厚膜硬化技術」、財団法人金属系材料研究開発センター編、日刊工業新聞社、1995年刊、第71頁）、表面硬化層としての特性は十分とはいえない。

【0007】また、溶射法による表面改質では、溶射材を予め粉末や溶線、ロッドの形状にする必要がある。しかし、Al-Si系の二元系では、Al-30重量%Siで約820℃、Al-40重量%Siで約930℃というように融点（液相線）が上昇し、かつSi量の上昇と共に急激に延性が低下して引き抜き加工や伸線加工が困難になるため、12重量%程度以上の高Si合金の粉末や線、棒材が作製し難くなるという欠点がある。

【0008】したがって、本発明は、高強度、高硬度で、耐摩耗性に優れた改質層被覆アルミニウム部材を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、請求項1に記載の表面改質アルミニウム部材は、アルミニウムを主成分とし、1～40原子%の銅とその他の合金成分を含む被覆層を、アルミニウムまたはアルミニウム合金上に形成している。請求項2の内燃機関用シリンダーは、シリンダーブロックのボア内面が、請求項1の被覆層からなることとしている。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明における被覆層中のアルミニウムの含有量は、60～98.5原子%、好ましくは70～90原子%である。含有量が60原子%未満であると、熱膨張率等がアルミニウムと大きく異なるため、好ましくない。

【0011】被覆層中の銅の含有量は、1～40原子%（2.3～61重量%）である。含有量が1原子%未満であると、硬さや耐摩耗性の上昇が小さい。40原子%を超えると、表1に示すAl-Cu二元系の最大抗張固

溶限を超えるために、金属間化合物が生成し、表面層の靱性が低下し、また、熱膨張率が母材アルミ合金と大きく異なることによって、熱衝撃による亀裂の発生等の問題を生じ、かつ熱伝導率も低下する。表1は、平衡状態及び急冷状態でのアルミニウム基二元系の溶質原子固溶限を示す(T. R. Anantharaman et al., Trans. Ind. Inst. Metals, 30 (1977), 423、及びH. Jones, Aluminum, 54 (1978), 274)。銅の含有量は、さらに、2.2~22原子%(5~40重量%)が好ましい。2.2原子%以上で、顕著な効果が現れ、2.2原子%以下において、靱性が特に良好であり、熱膨張率が良好に整合するからである。この2.2原子%は、表1に示すアルミニウム中のCuの最大拡張固溶限にはほぼ相当する。

【0012】

【表1】

| 原子 | 平衡状態下の最大固溶限 (原子%) | 最大拡張固溶限 (原子%) |
|----|----------------------|------------------|
| Ag | 23.8 | 25~40 |
| Cu | 2.5 | 17~18 |
| Si | 1.5 | 10~16 |
| Fe | 約0.02 | 4~6 |
| Ni | 約0.02 | 1.2~7.7 |
| Ti | 0.6 | 0.2~2 |
| V | 0.25 | 1.4~2 |

【0013】本発明で特に銅を溶質元素として選択する理由としては、表1に示すように、アルミニウムの溶質元素としては共晶型元素が包晶型元素よりも大きな固溶限を有しており、その中でも銅は特に大きな固溶限を有することが挙げられる。また、銅は、鋼に対して焼き付きにくい金属であり、銅を添加することによって凝集摩耗が抑制されることが考えられる。

【0014】従来より、高温固溶相域からの急冷によって平衡状態の固溶限以上の溶質元素を固溶させて、過飽和固溶体とし、高強度材を得る方法は、アルミニウム合金の熱処理法として知られている。表面溶融合合金化法による液相からの急冷は、上記表1に示すように、固溶限のより大きな拡張と、均一な構成成分の分布を持つ理想的な過飽和固溶体をもたらす。鋳造法等の従来の手法によるアルミニウム合金とは比べものにならない程の高強度、高硬度、高耐摩耗性をもたらす。本発明で用いられる「その他の合金成分」としては、銀、ケイ素、鉄、マグネシウム、チタン、マンガン、ニッケル、コバルト、亜鉛、スズ等が挙げられる。これらの合金成分の含有量は、被覆層中、合計で0~38.5原子%である。

【0015】上記「その他の合金成分」として銀を用いる場合、銀の含有量は、被覆層中、1~30原子%

(3.7~62.3重量%)である。好ましくは、1.5~10原子%(5.7~30.3重量%)である。含有量が1原子%未満では、添加の効果が小さく、10原子%を超えると、金属間化合物が生成し、表面層の靱性が低下し、また、熱膨張率が母材アルミ合金と大きく異なることによって、熱衝撃による亀裂の発生等の問題を生じ、かつ熱伝導率も低下する。上記「その他の合金成分」としてケイ素を用いる場合、ケイ素の含有量は、被覆層中、0.5~25原子%(0.5~25.4重量%)、好ましくは、3~19原子%(3.1~19.4重量%)である。含有量が0.5原子%未満では、添加の効果が小さく、25原子%を超えると、初晶ケイ素が大量に晶出してしまい、靱性が低下する。

【0016】上記「その他の合金成分」としてスズ又は鉛を用いる場合、被覆層中、0.1~10原子%(スズ0.5~32.5重量%、鉛1~45.4重量%)含まれる。0.1原子%未満では、添加した効果が小さく、10原子%を超えると、表面積の硬さ、耐摩耗性、強度が低下して好ましくないからである。

【0017】本発明で、母材としてのアルミニウム合金としては、例えば、JIS AC8A、ADC12等の鋳造材や、A6061等の展伸材等を用いることができる。被覆材は、例えば、粒径10~200 μ m程度の粉末の形で、予め溶製法等で作製しておき、これを用いて溶射法や表面溶融合合金化法でアルミニウムまたはアルミニウム合金からなる母材の表面に被覆層を形成させる。ここで、溶製法とは、スプレーアトマイズ等の手法を用いる。被覆材は、アルミニウムを主成分とする粉末と、銅を主成分とする粉末を、混合して用いてもよく、あるいは別々に用いてもよい。

【0018】被覆材として、溶製法とその後の引き抜き加工、押し出し加工、伸線加工等によって、線材、棒材または筒材の形に成形したものを用いてもよい。被覆材として、アルミニウムを主成分とする筒材の内部に、銅を主成分とする粉末、粒子、棒材または線材を充填したもの、あるいは、銅を主成分とする筒材の内部に、アルミニウムを主成分とする粉末、粒子、棒材または線材を充填したものを用いてもよい。

【0019】本発明の表面改質層を形成させるための方法として、溶射法、表面溶融合合金化法等を挙げることができる。溶射法としては、例えば、ワイヤー及び粉末ガス溶射、アーク溶射、プラズマ溶射、線爆溶射、減圧プラズマ溶射、レーザー溶射、高周波プラズマ溶射、高速ガス溶射を挙げることができる。表面溶融合合金化法としては、プラズマ粉体肉盛法、ティグアーク合金化肉盛法等を挙げることができる。

【0020】プラズマ粉体肉盛法で用いる装置の断面図を図1に示す。図1において、タングステン電極(陰極)1、プラズマガス2、シールドガス4、母材(陽極)7によって、プラズマアーク5が発生する。プラズ

マーク5によって母材7の表面が溶融されて溶融池となり、溶融池に粉末(被覆層用材料)及びキャリアガス3が添加されて、被覆層6が形成される。

【0021】ティグアーク合金化肉盛法の一例を図2に示す。図2に示すように、粉末供給ノズル8を通じて母材12上に供給される粉末9を、ティグ溶接トーチ11によって基材12の表面が溶融されてできた溶融池10に添加することによって、合金化層を得ることができる。

【0022】本発明の内燃機関用シリンダーにおいて、特に溶射法によって施工する場合、シリンダーブロックのボア内面の被覆層の厚さは、10～300 μ m程度である。厚さが10 μ m未満であると、耐摩耗性が不十分であり、300 μ mを超えると、残留応力が大きくなり、剥離し易くなる。但し、表面溶融合金化法による場合は、この限りでなく、数mm程度の厚みまで可能であ*

＊る。

【0023】

【実施例】

実施例1

圧延により製造した工業用純アルミニウム板材(JIS A1050合金、厚さ7mm、幅50mm)をアセトンにて脱脂し、アルミナ粒子でブラスティングを施した。銅の添加量は、0～50重量%(0～29.8原子%)とした。用いた被覆材は、ガスアトマイズ法で製造したアルミニウム合金粉末であり、予め、ふるいによって粒子を53～200 μ mに調整した。施工方法として、プラズマ溶射法を用いた。溶射条件は、表2に示す通りである。

【0024】

【表2】

| | |
|---------------------|---------------|
| モード | 40kw Subsonic |
| 供給電流(A) | 800 |
| 主動ガス(Ar)流量(L/min) | 83 |
| 粉末供給ガス(Ar)流量(L/min) | 11 |

【0025】ピッカース硬さ試験及び大越式摩耗試験によって表面層の性質を調べた。ピッカース硬さ試験は、荷重10kg重、保持時間15秒で行なった。また、大越式摩耗試験の条件を表3に示す。

【0026】

【表3】

| | |
|------|---------------|
| 摩擦距離 | 200m |
| 摩擦速度 | 2.38 m/sec |
| 最終荷重 | 63N |
| 相手材 | SUS440C ガス窒化材 |
| 潤滑 | なし |

【0027】図5は、銅の添加量と比摩耗量及びピッカース硬さの関係を示す図である。図5に示すように、銅の添加量の増加と共にピッカース硬さは単調に増加し、比摩耗量は単調に減少する。特に、10重量%(被覆層中の含有量に換算すると4.5原子%)の添加により、比摩耗量は1/20に、20重量%(被覆層中の含有量に換算すると9.6原子%)では約1/20に大きく減少し、耐摩耗性が向上する。

【0028】図4は、Al-23Si-3Co-3Fe-3Ni-3Cu-1Mg合金粉末(数字は、重量%を示す。原子%に換算すると、Al-30.8Si-1.9Co-2.0Fe-1.9Ni-1.8Cu-0.6Mgである。)を被覆材として用いて施工した時のAC4Cの母材13及び該母材上に被覆された被覆層14の断面の光学顕微鏡によるマイクロ組織写真(倍率:100倍)である。同材料を溶製法で作製した場合と比べ、組

織が非常に均一で微細であり、また、母材と被覆層の密着性についても良好なものが得られた。表面層のピッカース硬さは、施工のままの状態では291～439HVであり、平均で375HVであった。この表面層は、溶質元素を過飽和に固溶した状態となっており、常温～300℃程度の適当な温度で適当な時間だけ時効処理を施すことによって、さらに50～150HVの硬さの上昇が可能である。

【0029】図3は、被覆層の断面の光学顕微鏡によるマイクロ組織写真(倍率:400倍)である。図3を観察すると、各成分が細かく分散しているのがわかる。図3中の黒い部分は、空隙である。

【0030】図6は、Al-15%Cu合金の被覆層に加え、様々な組成比のAl-Cu-Si合金、Al-Ag-Cu合金、Al-Ag-Cu-Si合金について比摩耗量とピッカース硬さを測定した結果を示す。図6中、元素記号の前の数字は、重量%を示す。比較材として、AC4C-T6材、A390-T6材、鋳鉄のバルク材のデータを示した。AgまたはSiまたはその両方の添加により、図5よりもさらに耐摩耗性及び硬度が向上し、特にAl-15Ag-15Cu合金及び各種Al-Ag-Cu-Si合金では、150HV程度のピッカース硬さと、鋳鉄と同程度の耐摩耗性が得られた。

【0031】実施例2

実施例1と同じ前処理及び溶射条件で、内径用ガンを用いて、Al-10Ag-10Cu-10Si合金(元素記号の前の数字は、重量%を示す。)の粉末をA5052製円筒(内径76mm、厚さ8mm、長さ103m

m)の内面に溶射した。この円筒を発電機(スズキ株式会社製SV-4000)のシリンダーとして組み付けた。この発電機の概要を表4に示す。

【0032】

【表4】

| | |
|---------------|--------------------|
| エンジン型式 | 4ストロークOHV |
| 総排気量 | 273cm ³ |
| ボア×ストローク | 76×60mm |
| 負荷(ジェネレーター出力) | 定格3800W |

【0033】この発電機を無負荷で1時間のならし運転の後、3800Wの定格負荷をかけた状態で3600rpmの回転数で10時間運転し、上死点付近のボア内径の変化を測定した。表5にその結果を示す。

【表5】

| | ボア内径(mm) |
|---------|----------|
| ならし終了後 | 76.018 |
| 10時間運転後 | 76.018 |

表5から、本実施例の被覆層が、内燃機関のシリンダー用の表面硬化層として、十分な耐摩耗性と耐熱性を有することがわかる。また、溶射層の局所的な剥離等の有害な損傷も生じなかった。

【0034】

【発明の効果】本発明の被覆層のアルミニウム合金は、液相からの急冷によって、組織が極めて微細となり、分布も均一となり、高強度、高硬度、優れた耐摩耗性を有する。被覆層がアルミニウム合金であるため、熱伝導率が良く、また、融点が低いため、被覆時の入熱が少なくて済む。アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる母材と被覆層の合金の熱膨張率及び弾性率の差が小さいため、熱衝撃や繰り返し熱サイクルによって亀裂を生じず、信頼性が高い。被覆層の合金の弾性率が母材の弾性率と近い場合、アルミニウム部材が変形しても亀裂を生*

*じない。特に本発明では、Cuの最大拡張固溶限が大きく、Cu量を増加しても均一、微細な組織を維持することができるため、特に優れた特性を得ることができる。本発明の内燃機関用シリンダーは、シリンダーボア内面に表面被覆層が形成されているため、メッキ層や鑄鉄製のシリンダーライナーを設ける必要がない。

【図面の簡単な説明】

【図1】プラズマ粉体内盛法で用いる装置の断面図である。

10 【図2】ティグアーク合金化肉盛法の一例を示す図である。

【図3】溶射法によって形成されたAl-23Si-3Co-3Fe-3Ni-3Cu-1Mgの被覆層の断面の顕微鏡写真(倍率:400倍)である。

【図4】基材及び溶射法によって形成されたAl-23Si-3Co-3Fe-3Ni-3Cu-1Mgの被覆層の断面の顕微鏡写真(倍率:100倍)である。

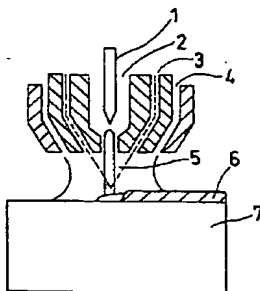
【図5】被覆層を形成した場合の銅の添加量と比摩耗量及びビッカース硬さの関係を示す図である。

20 【図6】溶射法によって被覆層を形成した場合の種々の金属の比摩耗量及びビッカース硬さを示す図である。

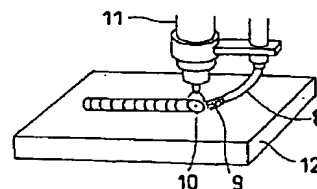
【符号の説明】

- 1 タングステン電極(陰極)
- 2 プラズマガス
- 3 粉末及びキャリアガス
- 4 シールドガス
- 5 プラズマアーク
- 6 被覆層
- 7 母材(陽極)
- 8 粉末供給ノズル
- 9 粉末
- 10 熔融池
- 11 ティグ溶接トーチ
- 12 母材
- 13 母材
- 14 被覆層

【図1】

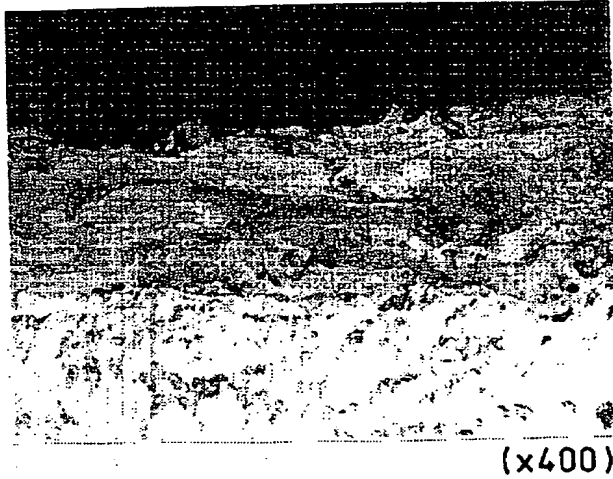


【図2】

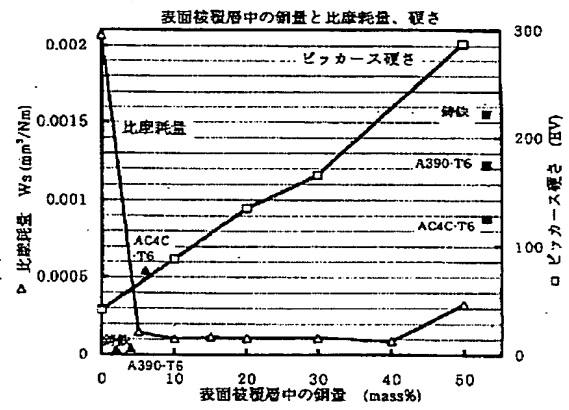


【図3】

図面代用写真

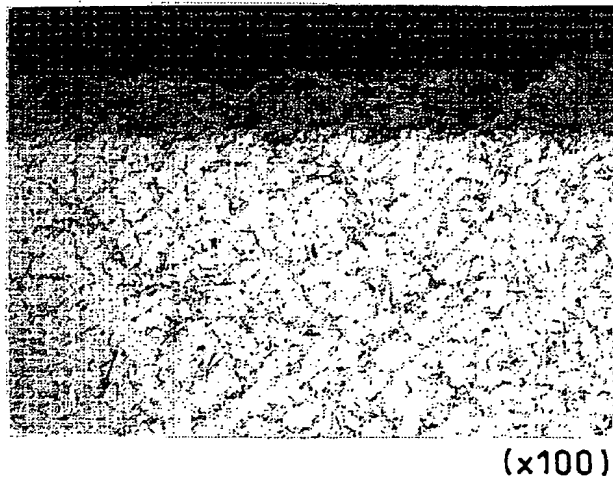


【図5】

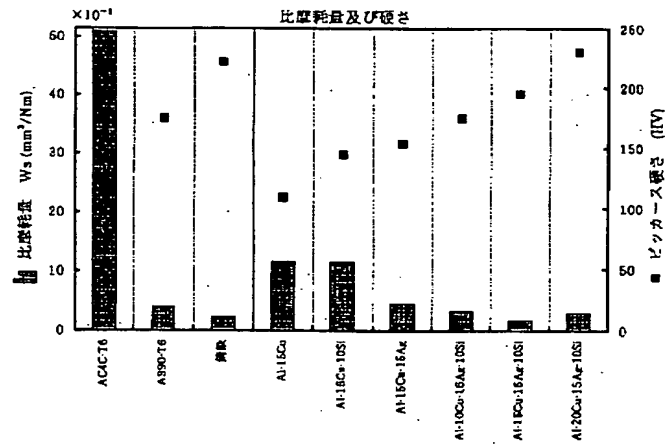


【図4】

図面代用写真



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 西原 達夫
 静岡県浜松市高塚町300番地 スズキ株式
 会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.